

## PCT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 18 May 2001 (18.05.01)	
<b>International application No.</b> PCT/JP00/06470	<b>Applicant's or agent's file reference</b> T-413
<b>International filing date</b> (day/month/year) 21 September 2000 (21.09.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 22 September 1999 (22.09.99)
<b>Applicant</b> SAKURAI, Tomonori et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

28 March 2001 (28.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

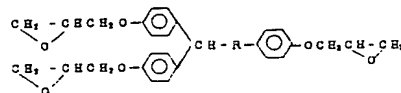


**(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND ITS APPLICATION**

(11) 1-4615 (A) (43) 9.1.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-157523 (22) 26.6.1987  
 (71) HITACHI LTD (72) TORU KOYAMA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> C08G59/32, C08G59/24, C08G59/32, C08G59/42, H01B3/40

**PURPOSE:** To obtain the title compsn. having low viscosity and high heat resistance and being useful for heat-resistant electric insulation coil, comprising a specific multi-functional epoxy resin, a bifunctional epoxy resin, an acid anhydride curing agent and a curing catalyst.

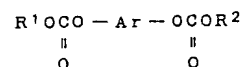
**CONSTITUTION:** A thermosetting resin compsn. can be obtd. by compounding 1pt.wt. multi-functional epoxy resin represented by the formula (wherein R is alkylene or aralkylene) contg. 3 or more p-(2,3-epoxypropoxy)phenyl groups (A), 0.1~19pts.wt. bifunctional epoxy resin (e.g., bisphenol A diglycidyl ether) (B), an acid anhydride curing agent (e.g., methylhexahydrophthalic anhydride) (C) and 0.001~10wt.% curing catalyst (e.g., trimethylamine). A conductive material wound with an insulating base material is impregnated with this compsn. and a heat-resistant electric insulation coil is obtd. by heating and curing it.

**(54) PREPARATION OF AROMATIC POLYCARBONATE**

(11) 1-4617 (A) (43) 9.1.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-159099 (22) 26.6.1987  
 (71) ASAHI CHEM IND CO LTD (72) SHINSUKE FUKUOKA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> C08G63/62

**PURPOSE:** To prepare industrially efficiently a high MW arom. polycarbonate, by pre-polymerizing bis-alkylcarbonate ester of a specific arom. dihydroxy cpd., crystallizing it and polymerizing it in a solid state.

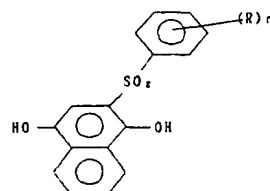
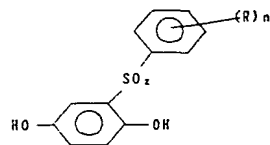
**CONSTITUTION:** A prepolymer whose wt.-average MW is 1,000~15,000 is obtd. by dissolving bis-alkylcarbonate ester of an arom. dihydroxy cpd. represented by the formula (wherein R<sup>1-2</sup> are 1~10C alkyl or cycloalkyl; Ar is a divalent arom. group) in an inert solvent (e.g., methylene chloride) and pre-polymerizing at 50~350°C for 1min~scores of hours. Then, this prepolymer is crystallized by heating in the range from the m.p. of the prepolymer -50°C to the m.p. of the prepolymer and solid state polymn. is carried out in the temp. range from the glass transition temp. of polycarbonate obtd. or higher to the m.p. of the prepolymer or lower (150~260°C) for 0.1~50hr to increase the degree of polymn. to thereby obtain an arom. polycarbonate whose wt.-average MW is 6,000~100,000.

**(54) WHOLLY AROMATIC POLYESTER COMPOUND**

(11) 1-4618 (A) (43) 9.1.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-158982 (22) 25.6.1987  
 (71) SEKISUI CHEM CO LTD(1) (72) KAZUO MAEJIMA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>4</sup> C08G63/68

**PURPOSE:** To obtain the title cpd. having excellent moldability, heat resistance and mechanical strengths, comprising a specific arom. dihydroxy cpd., an arom. dicarboxylic acid cpd. (or its salt) and, if necessary, an arom. hydroxycarboxylic acid cpd.

**CONSTITUTION:** A wholly arom. polyester cpd. whose average MW is 2,000~50,000 is obtd. by heating an arom. dihydroxy cpd. represented by formula I or II (wherein R is lower alkyl or lower alkoxy; n is 0~3), equimolar arom. dicarboxylic acid cpd. (or its salt) (e.g., isophthalic acid) and, if necessary, an arom. hydroxycarboxylic acid cpd. (e.g., resorcinol) in the presence of acetic anhydride to acetylate the hydroxyl groups and thereafter carrying out polycondensation reaction at 200~350°C while removing produced acetic acid.







EP



特 許 協 力 条 約

PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 T-413	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/06470	国際出願日 (日.月.年) 21.09.00	優先日 (日.月.年) 22.09.99
出願人(氏名又は名称) 帝人株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☒ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 \_\_\_\_\_ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## 第 I 欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第 1 ページの 2 の続き)

法第 8 条第 3 項 (P C T 1 7 条 (2) (a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であって P C T 規則 6. 4 (a) の第 2 文及び第 3 文の規定に従って記載されていない。

## 第 II 欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第 1 ページの 3 の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項 1 - 7 に係る発明と請求項 8 - 1 3 に係る発明において、共通するのは効率的なポリカーボネートオリゴマーの結晶化方法であるが、US, 5 7 1 7 0 5 6, A により後者の方法が既知のものであることから、P C T 規則 1 3. 2 に規定の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G64/40, C08G64/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5717056, A (General Electric Company) 10. 2月. 1998 (10. 02. 98), Claims, 第2頁左欄第33行目, 第3頁右欄第56行目, 第4頁左欄第4行目, 第4頁左欄第11行目, 第4頁左欄第60行目 & JP, 10-176047, A & EP, 849305, A2	1-5, 8-15
A	JP, 6-271659, A (旭化成工業株式会社) 27. 9月. 1994 (27. 09. 94), 特許請求の範囲, 第46欄 (ファミリーなし)	8-15

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 00

国際調査報告の発送日

07.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油科 壮一

4 J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

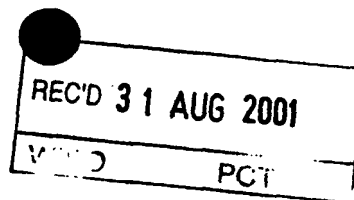




C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 64-4617, A (旭化成工業株式会社) 9. 1月. 1989 (09. 01. 89), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-15



PCT



国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 T-413	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/06470	国際出願日 (日.月.年) 21.09.00	優先日 (日.月.年) 22.09.99
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C08G64/40, 64/20		
出願人(氏名又は名称) 帝人株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。  <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で 9 ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。  I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input checked="" type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 28.03.01	国際予備審査報告を作成した日 14.08.01	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 2941



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1, 2, 4-13, 17-24, 27 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 3, 14-16, 25, 26 ページ、 02.08.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 1-3, 6, 7, 9, 10, 13, 15 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 4, 5, 8, 14 項、 02.08.01 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 11, 12 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)





## IV. 発明の単一性の欠如

1. 請求の範囲の減縮又は追加手数料の納付の求めに対して、出願人は、

- ☐ 請求の範囲を減縮した。
- ☒ 追加手数料を納付した。
- ☐ 追加手数料の納付と共に異議を申立てた。
- ☐ 請求の範囲の減縮も、追加手数料の納付もしなかった。

2. ☐ 国際予備審査機関は、次の理由により発明の単一性の要件を満たしていないと判断したが、PCT規則68.1の規定に従い、請求の範囲の減縮及び追加手数料の納付を出願人に求めないこととした。

3. 国際予備審査機関は、PCT規則13.1、13.2及び13.3に規定する発明の単一性を次のように判断する。

- ☒ 満足する。
- ☐ 以下の理由により満足しない。

4. したがって、この国際予備審査報告書を作成するに際して、国際出願の次の部分を、国際予備審査の対象にした。

- ☒ すべての部分
- ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ に関する部分



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

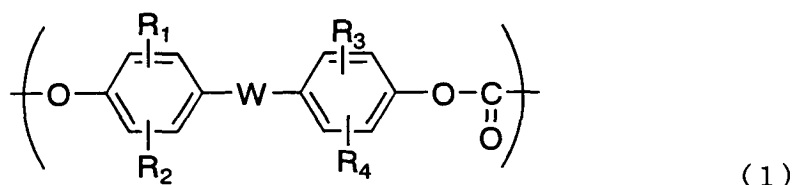
1. 見解

新規性（N）	請求の範囲	1-10, 13-15	有
	請求の範囲		無
進歩性（IS）	請求の範囲	1-10, 13-15	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性（IA）	請求の範囲	1-10, 13-15	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明（PCT規則70.7）

請求の範囲1-10, 13-15に記載の発明は、国際調査報告に記載された何れの文献にも開示されておらず、新規性及び進歩性を有する。





上記式(1)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、Wは炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。

で表わされる、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを、モノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物に接触させて結晶化することを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法である。

また、第2の発明は、主たる繰り返し単位が上記式(1)で表される、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部と、芳香族モノヒドロキシ化合物0.1～25重量部とを熔融混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法である。

また、第3の発明は、上記の方法で結晶化させた低分子量芳香族ポリカーボネートを、該結晶化物の融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱することによって高重合度化することにより、良質のポリカーボネート樹脂を製造する方法である。

以下、本発明の方法について詳述する。

本発明でいう「芳香族ポリカーボネート」とは、主たるポリマー繰り返し単位が、上記式(1)で表わされる熱可塑性重合体である。

この芳香族ポリカーボネートは、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物との反応によって製造される熱可塑性重合体であり、この重合体の製造に使用される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記式(2)で示される化合物が好



物の融点以上沸点以下であればよい。混合液への浸漬の時間は、モノヒドロキシ化合物の種類、濃度、温度によっても異なるが、一般に5秒～30分程度が適当である。

一方、本発明方法において使用するモノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物を含有する蒸気は、モノヒドロキシ化合物、あるいはそれと水との混合物だけからなる飽和蒸気に限らず、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとモノヒドロキシ化合物と水との混合物との混合蒸気を使用することが出来る。モノヒドロキシ化合物を含む蒸気に曝す時間は10分～10時間程度が適当である。

また、本発明の第2の方法によれば、主たる繰り返し単位が上記式(1)で表される、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部と、芳香族モノヒドロキシ化合物0.1～25重量部とを熔融混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させる。

すなわち低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して、可塑剤として、芳香族モノヒドロキシ化合物を0.1～25重量部添加し、後述の条件で熔融混合する。

ここで、芳香族モノヒドロキシ化合物としてはフェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、1-ナフトール、および2-ナフトール等を好ましく例示出来る。これらの中ではフェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、*o*-クロロフェノール、および*m*-クレゾールが好ましいが、フェノールが特に好ましい。





5

低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とは、低分子量芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）以上で混合される。溶融混合温度としては、通常 $160\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $180\sim 220^{\circ}\text{C}$ である。

溶融混合する方法としては、溶融した低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、芳香族モノヒドロキシ化合物を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合反応終了時に混合してもよいし、芳香族モノヒドロキシ化合物を2軸押し出し機等でプランジャーポンプ等を使用して液体状態で添加し、溶融混合してもよい。

本発明では、上述のように、実質的に結晶化していない低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とを、低分子量芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度（ $T_g$ ）以上の温度で均一に溶融混合した後、該混合物を該混合物のガラス転移温度（ $T_g$ ）以上かつ融点未満の温度範囲に保持して結晶化させる。この温度が該混合物のガラス転移温度（ $T_g$ ）未満の温度では結晶化はほとんど進行せず、融点以上の温度では結晶が融解するため、本発明の目的を達成し得ない。好ましい結晶化処理温度は（該混合物のガラス転移温度 $+20^{\circ}\text{C}$ ）以上かつ融点未満の温度であり、より好ましくは（該混合物のガラス転移温度 $+40^{\circ}\text{C}$ ）以上かつ（融点 $-5^{\circ}\text{C}$ ）以下の温度である。



例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとジフェニルカーボネートとからのポリカーボネートで、可塑剤として、芳香族モノヒドロキシ化合物を使用する場合には、重合度にも依存するが、概略、110～220℃の温度範囲が好適に採用される。

- 5 本発明方法では、上記のように未結晶低分子量ポリカーボネートの結晶化を行うことが可能であるが、未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに、必要に応じて実質的に同一の分子構造をもつ結晶化した粉粒状の芳香族ポリカーボネート（本発明では「結晶化ポリカーボネート」という）を、該低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して0.1～25重量部、結晶化芳香族ポリカーボネートの融点より低い温度で溶融混合してもよい。
- 10

本発明の第1の方法においては、モノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物と接触させる前に、あるいは本発明の第2の方法においては芳香族モノヒドロキシ化合物の添加とともに、このような結晶化ポリカーボネートを未結晶低分子量ポリカーボネートに溶融混合させることができる。該処理によって未結晶低分子量ポリカーボネートの結晶化を促進することが出来る。

15

- ここで「実質的に同一の分子構造」とは、ポリマーの主たる繰り返し単位が同一であることを指し、末端基の構造、ヒドロキシ末端といった末端基の構成比や副反応で生成するような分岐の程度といったポリマーの主たる繰り返し構造とは本質的に関係しない部分に多少の差異があっても差し支えないことを意味する。この結晶化芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ には特に制限はないが、固有粘度 $[\eta]$ は0.15～1.7が好ましく、より好ましくは0.25～1.5である。
- 20

上記の結晶化芳香族ポリカーボネートは、溶融重縮合法、界面重合法のいずれで製造されたものでもよいが、後述する固相重合により高分子量化した結晶化物が好適に使用される。

- 25 上記結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度としては、10～70%程度のものでよい。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度が10%未満では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、結晶化度70%以上のものは製造が実質的に困難である。結晶化



プカッターで切断されたオリゴマーのチップの形状は直径 2 mm、長さ 2 mm の円柱状で、均一な物が得られた。このチップは液中チップカッターに使用されているフェノール液中に 5 分間浸漬後、フェノール液中から取出し、温度 90℃ で時間 60 min 乾燥させた。乾燥後のオリゴマーは結晶化しており、得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.15、結晶化度は 20% であった。

上記で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、流量 4 NL/分の窒素ガス流通下、220℃ で 10.5 時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は 0.40 であった。

以上の工程中、微粉体は発生しなかった。

#### 10 参考例 5

参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 500 g を同様にルーダーに導入し液中チップカッターを用いポリカーボネートオリゴマーのチップ化と結晶化を行った。液中チップカッターに使用する液体には該低分子量芳香族ポリカーボネート合成反応で副生したジフェニルカーボネートとフェノールを凝縮液化して回収した混合溶液を用いた。この混合溶液の温度は 60℃ に設定した。このジフェニルカーボネートとフェノールの混合溶液中におけるフェノールの重量基準の濃度は 91% だった。液中チップカッターで切断されたオリゴマーのチップの形状は直径 2 mm、長さ 2 mm の円柱状で、均一な物が得られた。このチップは液中チップカッターに使用したジフェニルカーボネートとフェノールの混合液中に 5 分間浸漬後、液中から取出し、温度 120℃ で時間 60 min 乾燥させた。乾燥後のオリゴマーは結晶化しており、得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.15、結晶化度は 22% であった。このようにして得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、流量 4 NL/分の窒素ガス流通下、220℃ で 10 時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は 0.43 であった。

25 以上の工程中、微粉体は発生しなかった。

#### 実施例 15

上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 475 重量部にフェノール 25 重量部を混合し、220℃ で 2 軸ルーダーから熔融状態で押し出し、180℃ の熱板上に取り出して 20 分間保持して結晶化させ、粒径が 0.6 ~ 1.4 mm の結晶化物を得た。



得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.10、融点 200.5℃、 $\Delta H$  18.5 J/g であった。

#### 実施例 16

- 5 実施例 15 で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8 NL/cm<sup>2</sup>・分で窒素ガスの流通下、180℃で2時間、その後220℃に昇温して4.5時間、更に230℃で15時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は 0.36、融点 279℃、 $\Delta H$  は 57 J/g であった。

#### 参考例 6

- 10 上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部にジフェニルカーボネート 25 重量部を混合し、220℃で2軸ルーダーから熔融状態で押し出し、165℃の熱板上に取り出して20分間保持して結晶化させ、粒径が0.6～1.4 mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.15、融点 216℃、 $\Delta H$  25 J/g、結晶化度 30% であった。
- 15 このポリカーボネートを、攪拌装置、真空留出系を備えた重合装置に入れ、低速で攪拌しながら0.15 mmHgの減圧下、180℃で2時間、その後220℃に昇温して5時間、更に230℃で15時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は 0.36、融点 273℃、 $\Delta H$  は 45 J/g であった。

#### 参考例 7

- 20 上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部とジフェニルカーボネート 25 重量部と参考例 2 で得られた結晶化ポリカーボネート 25 重量部の混合物を220℃で2軸ルーダーから熔融状態で押し出し、165℃の熱板上に取り出して15分間保持して結晶化させ、粒径が0.6～1.4 mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.14、融点 219.4℃、 $\Delta H$  22.8 J/g、結晶化度
- 25 29% であった。

このポリカーボネートを用いて実施例 2 と同様に固相重合を実施したところ固有粘度  $[\eta]$  0.42、融点 269℃の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

#### 比較例 1

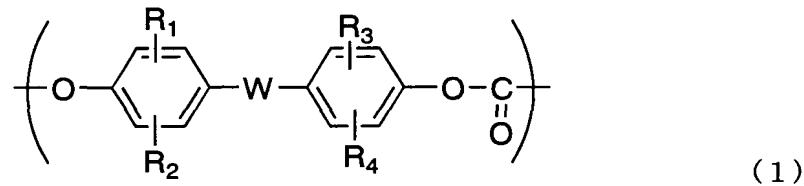
上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部をアセトン 2000





請求の範囲

1. 主たる繰り返し単位が下記式(1)

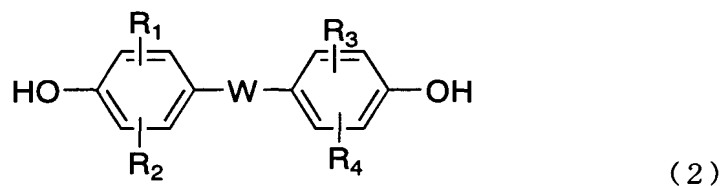


- 5 上記式(1)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、 $\text{W}$ は炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基又はスルホン基である。
- 10

で表わされる固有粘度 $[\eta]$  0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを、モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物に接触させて結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

2. 低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項1に記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。
- 15

3. 低分子量芳香族ポリカーボネートが、下記式(2)



- 上記式(2)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 及び $\text{W}$ は、上記式(1)におけるものと同一義である
- 20

で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートとを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項2記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

4. (補正後) 固有粘度 $[\eta]$  0.05～0.38の未結晶低分子量ポリカーボネ



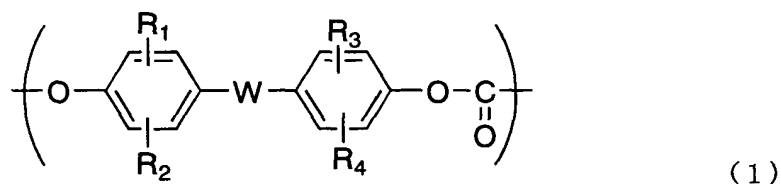
ート100重量部に対し結晶化ポリカーボネートの粉粒状体0.1～25重量部を添加し、未結晶低分子量ポリカーボネートの融点以上でかつ結晶化ポリカーボネートの融点未満の温度で混合したものを、モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物に接触させて結晶化させることを特徴とする請求項1に記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

5. (補正後) モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項1に記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

6. 低分子量ポリカーボネートをフェノール含有率が5重量%以上の水溶液又は水分散液に浸漬することを特徴とする請求項5に記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

7. 低分子量芳香族ポリカーボネートをフェノールを含む蒸気に接触させることを特徴とする請求項5に記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

8. (補正後) 主たる繰り返し単位が下記式(1)



- 15 上記式(1)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、 $\text{W}$ は炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基又はスルホン基である。

で表される、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部と、芳香族モノヒドロキシ化合物0.1～25重量部とを熔融混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。



9. 低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項8記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

10. 芳香族モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項8または9記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

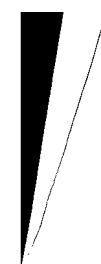
11. (削除)

12. (削除)

13. さらに結晶化ポリカーボネートの粉粒状体0.1～25重量部を、未結晶低分子量ポリカーボネート100重量部に対し添加しすることを特徴とする請求項8～102のいずれかに記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

14. (補正後) 低分子量芳香族ポリカーボネートを、請求項1、請求項4～請求項8、請求項10、請求項13のいずれかの方法で結晶化させた結晶化物を、該結晶化物の融点より低い温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱してポリカーボネートを高重合度化することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

15. 15. 不活性ガス気流下の加熱により固有粘度0.3～1.7のポリカーボネートを製造することを特徴とする請求項14記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G64/40, C08G64/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5717056, A (General Electric Company) 10. 2月. 1998 (10. 02. 98), Claims, 第2頁左欄第33行目, 第3頁右欄第56行目, 第4頁左欄第4行目, 第4頁左欄第11行目, 第4頁左欄第60行目 & JP, 10-176047, A & EP, 849305, A2	1-5, 8-15
A	JP, 6-271659, A (旭化成工業株式会社) 27. 9月. 1994 (27. 09. 94), 特許請求の範囲, 第46欄 (ファミリーなし)	8-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 10. 00

国際調査報告の発送日

07.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

油科 壮一

4J

2941

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 64-4617, A (旭化成工業株式会社) 9. 1月. 1989 (09. 01. 89), 特許請求の範囲, (ファミリーなし)	1-15



## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1-7に係る発明と請求項8-13に係る発明において、共通するのは効率的なポリカーボネートオリゴマーの結晶化方法であるが、US, 5717056, Aにより後者の方法が既知のものであることから、PCT規則13.2に規定の単一性を満たしていない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。



1  
2  
3

4  
5  
6

## PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference T-413	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/06470	International filing date (day/month/year) 21 September 2000 (21.09.00)	Priority date (day/month/year) 22 September 1999 (22.09.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 64/40, 64/20		
Applicant TEIJIN LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.  
  
☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 9 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☒ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 28 March 2001 (28.03.01)	Date of completion of this report 14 August 2001 (14.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06470

## I. Basis of the report

## 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
pages 1,2,4-13,17-24,27, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 3,14-16,25,26, filed with the letter of 02 August 2001 (02.08.2001)
- ☒ the claims:  
pages 1-3,6,7,9,10,13,15, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages 4,5,8,14, filed with the letter of 02 August 2001 (02.08.2001)
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. 11,12
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06470

IV. Lack of unity of invention

1. In response to the invitation to restrict or pay additional fees the applicant has:

- ☐ restricted the claims.
- ☒ paid additional fees.
- ☐ paid additional fees under protest.
- ☐ neither restricted nor paid additional fees.

2. ☐ This Authority found that the requirement of unity of invention is not complied with and chose, according to Rule 68.1, not to invite the applicant to restrict or pay additional fees.

3. This Authority considers that the requirement of unity of invention in accordance with Rules 13.1, 13.2 and 13.3 is

- ☒ complied with.
- ☐ not complied with for the following reasons:

4. Consequently, the following parts of the international application were the subject of international preliminary examination in establishing this report:

- ☒ all parts.
- ☐ the parts relating to claims Nos. \_\_\_\_\_





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/06470

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1--10,13-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-10,13-15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10,13-15	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

The inventions described in claims 1 to 10 and 13 to 15 are not disclosed in any of the documents cited in the ISR, and thus appear to possess novelty and involve an inventive step.

100

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06470

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to the subject matter of claims 1 to 7 and that of claims 8 to 13 is a method for the efficient crystallization of a polycarbonate oligomer. However, the latter method is known as disclosed in US, 5717056, A. Consequently, these claims do not comply with the requirement of unity of invention as provided for in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A.

B.

調査

I

最小限

国際調

W

C.

引用文

カテコ

X

A

☒ C

\* 引

「A」

「E」

「L」

「O」

「P」

国際調

国際調

様式P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP00/06470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G64/40, C08G64/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5717056, A (General Electric Company), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; page 2, left column, line 33; page 3, right column, line 56; page 4, left column, line 4; page 4, left column, line 11; page 4, left column, line 60 & JP, 10-176047, A & EP, 849305, A2	1-5, 8-15
A	JP, 6-271659, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 September, 1994 (27.09.94), Claims; Column 46 (Family: none)	8-15
A	JP, 64-4617, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January, 1989 (09.01.89), Claims (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
"A" document defining the general state of the art which is not  
considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing  
date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is  
cited to establish the publication date of another citation or other  
special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other  
means  
"P" document published prior to the international filing date but later  
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or  
priority date and not in conflict with the application but cited to  
understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered novel or cannot be considered to involve an inventive  
step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be  
considered to involve an inventive step when the document is  
combined with one or more other such documents, such  
combination being obvious to a person skilled in the art  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 October, 2000 (18.10.00)

Date of mailing of the international search report  
07 November, 2000 (07.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年3月29日 (29.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/21681 A1

- (51) 国際特許分類: C08G 64/40, 64/20 (HIKOSAKA, Toru) [JP/JP]; 〒740-0014 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内 Yamaguchi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/06470
- (22) 国際出願日: 2000年9月21日 (21.09.2000) (74) 代理人: 前田純博(MAEDA, Sumihiro); 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号 帝人株式会社 知的財産センター内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願平11/268380 1999年9月22日 (22.09.1999) JP  
特願平11/272000 1999年9月27日 (27.09.1999) JP  
特願2000/60314 2000年3月6日 (06.03.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP]; 〒541-0054 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 櫻井智徳 (SAKURAI, Tomonori) [JP/JP]; 〒606-8201 京都府京都市左京区田中玄京町3-1 アルカディア210号 Kyoto (JP). 城戸伸明 (KIDO, Nobuaki) [JP/JP]. 松村俊一 (MATSUMURA, Shunichi) [JP/JP]. 石渡豊明 (ISHIWATA, Toyoaki) [JP/JP]. 河野一輝 (KOHNO, Kazuteru) [JP/JP]. 鈴木啓高 (SUZUKI, Hirotaka) [JP/JP]. 芳賀宏典 (HAGA, Hironori) [JP/JP]. 彦坂 徹
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD OF CRYSTALLIZING LOW-MOLECULAR POLYCARBONATE AND PROCESS FOR PRODUCING POLYCARBONATE RESIN FROM THE SAME

(54) 発明の名称: 低分子量ポリカーボネートの結晶化方法及びそれを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

(57) Abstract: A method of efficiently crystallizing a low-molecular aromatic polycarbonate; and a process for producing a polycarbonate resin with a desired intrinsic viscosity from the polycarbonate obtained by the method through crystallization. A low-molecular aromatic polycarbonate (preferably one produced through melt polycondensation) is contacted with an aromatic monohydroxy compound or a mixture of the compound and water to crystallize the polycarbonate. Alternatively, a low-molecular aromatic polycarbonate is melt-mixed with at least one compound selected from the group consisting of aromatic monohydroxy compounds, carbonic diester compounds, and aromatic dihydroxy compounds to crystallize the polycarbonate. The crystallized polycarbonate is heated at a temperature lower than its melting point either at a reduced pressure or in an inert gas stream to polymerize it to a high degree. Thus, a polycarbonate resin having a desired intrinsic viscosity is produced.

[続葉有]

WO 01/21681 A1



---

(57) 要約:

低分子量芳香族ポリカーボネートを効率的に結晶化させる方法及びその方法で結晶化したポリカーボネートを用いて所望の固有粘度を有するポリカーボネート樹脂を製造する方法を提供する。

低分子量芳香族ポリカーボネート (好ましくは熔融重縮合により製造されたもの) を、芳香族モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物と接触させて結晶化する。あるいは低分子量芳香族ポリカーボネートに芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物とを熔融混合し結晶化する。この結晶化物をその融点より低い温度で減圧下又は不活性ガス気流下で加熱して高重合度化させて所望の固有粘度をもつポリカーボネート樹脂を製造する。

## 明 細 書

低分子量ポリカーボネートの結晶化方法及び  
それを用いたポリカーボネート樹脂の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化及びそれを利用したポリカーボネート樹脂の製造方法に関するものである。更に詳しくは、回収工程の設計が容易でかつ短時間での結晶化が容易な結晶化方法ならびにそれを利用して色相が良好でゲル成分の少ない高分子量のポリカーボネート樹脂を良好な生産性で製造する方法に関するものである。

## 背景技術

芳香族ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐熱性、機械物性に優れた材料として、従来よりCD（コンパクトディスク）、光ディスク、レンズ等の光学用途や、エンジニアリングプラスチックとして、自動車分野、電気電子用途、各種容器等、様々な分野で利用されている。

かかる芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法としては、従来より、ホスゲンと芳香族ジヒドロキシ化合物を水及び水と混合しない溶剤中で重合させる界面重合法、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とをエステル交換触媒の存在下に加熱溶融反応させる溶融重縮合法、等が利用されている。

一方、低分子量の芳香族ポリカーボネート（これらはポリカーボネートのオリゴマーあるいはプレポリマーと称されることがある）を結晶させた後、これを固相で重合させて高分子量のポリカーボネート樹脂を製造する方法もよく知られている。この固相重合法に関し、例えば、特公平7-094546号には、低分子量のポリカーボネートの末端基比率、結晶化方法、結晶化後のオリゴマーの結晶化度等に関して開示されており、オリゴマーの結晶化方法に関しては、加熱結晶化法、溶媒処理法が記載されている。加熱結晶化法としては、オリゴマーをそのガラス転移温度（ $T_g$ ）以上でかつ溶融し始める温度未満の温度で加熱保持する方法が示されている。また、溶媒処理法としては、オリゴマーを溶媒に溶解させた後析出させ結晶化させる方法、オリゴマーに対する溶解力

の小さな溶媒、例えばアセトン、酢酸エチル、テトラヒドロフラン等に浸漬する方法が示されている。

しかしながら、こうした低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法は、工業的利用には未だ問題を有しているのが現状である。即ち、加熱結晶化法は、単に一定温度で

- 5 オリゴマーを保持するだけであるが、結晶化には最短でも1時間程度の加熱保持が必要であり、生産性が悪いという問題点を有する。また、溶剤結晶化法は、加熱結晶化方法に比べ結晶化所要時間はかなり短くすることが出来るが、別途結晶化に使用した溶剤の回収プロセスが必要となるため設備が大掛かりになる上、結晶化に使用される溶媒は、通常、同時にポリカーボネートにクラックを起こすことが多い為、得られる結晶化ポリ
- 10 カーボネートが脆く微粉末化しやすい問題点を有している。

一方、結晶化溶媒中に低分子量ポリカーボネートが溶解してしまうことを低減する為に溶媒と希釈剤との混合物中でポリカーボネートを結晶化する方法が提案されている

(米国特許第5864006号)。この方法を用いると、確かに、溶媒へのポリマーの溶解は軽減できるが、結晶化が非常に遅くなる為、結晶化する前に粒子同士が融着し易くなり、これを防止する為に大量の溶媒を必要とするという新たな問題が生じる。

15

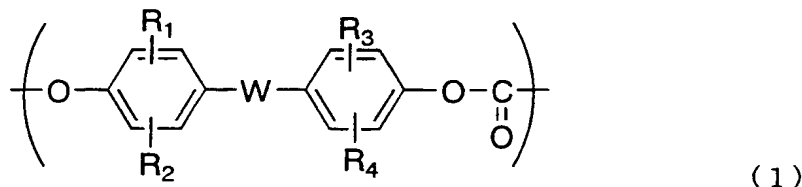
#### 発明の開示

本発明の目的は、上述のような従来法の問題を解消し、未結晶状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを効率的に結晶化させる方法と、それを利用したポリカーボネート樹脂の効率的な製造方法を提供することにある。

- 20 本発明者らは上述の課題を達成すべく鋭意研究の結果、結晶化していない低分子量の芳香族ポリカーボネートを、従来良溶媒であるため結晶化溶媒としては使用に適さないと考えられてきた特定の化合物と接触させることによって、従来法の如き問題を伴わず、効率的に低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化を達成でき、しかも、溶剤回収が容易となること、そして、この方法で結晶化した低分子量芳香族ポリカーボネートを用い
- 25 て固相重合を行うことによって、色相が良好で分岐の少ない良質のポリカーボネート樹脂を製造し得ることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明における第1の発明は、主たる繰返し単位が下記式(1)





上記式(1)中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基又は炭素数6～20のアリール基であり、Wは炭素数2～10のアルキリデン基、炭素数1～15のアルキレン基、炭素数7～20のアリール置換アルキレン基、炭素数3～15のシクロアルキリデン基、炭素数3～15のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、又はスルホン基である。

で表わされる、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを、モノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物に接触させて結晶化することを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法である。

また、第2の発明は、主たる繰返し単位が上記式(1)で表される、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部と、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物0.1～25重量部とを熔融混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法である。

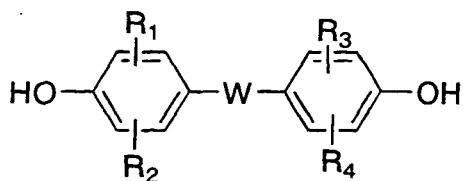
また、第3の発明は、上記の方法で結晶化させた低分子量芳香族ポリカーボネートを、該結晶化物の融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱することによって高重合度化することにより、良質のポリカーボネート樹脂を製造する方法である。

以下、本発明の方法について詳述する。

本発明でいう「芳香族ポリカーボネート」とは、主たるポリマー繰返し単位が、上記式(1)で表わされる熱可塑性重合体である。

この芳香族ポリカーボネートは、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合成性化合物との反応によって製造される熱可塑性重合体であり、この重合体の製造に使用される芳香族ジヒドロキシ化合物としては、下記式(2)で示される化合物が好

ましく用いられる。



(2)

上記式 (2) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $W$  は、上記式 (1) におけるものと同義である

- 5      ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  において、炭素数 1～10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基等を例示することができ、炭素数 7～20 のアラルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル-2-プロピル基等を例示することができる。また、炭素数 6～20 のアリール基としては、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等を例示することができる。また、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  及び  $R_4$  の全部
- 10    もしくは一部が水素原子又はハロゲン原子であってもよい。

一方、 $W$  は、炭素数 2～10 のアルキリデン基、炭素数 1～15 のアルキレン基、炭素数 7～20 のアリール置換アルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキリデン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基である。かかるアルキリデン基としては、メチレン基、エチリデン基、2,2-プロピリデン基、2,2-ブチリデン基等が例示できる。

15    アルキレン基としては、1,2-エチレン基、1,3-プロピレン基等が例示できる。シクロアルキリデン基としては、1,1-シクロペンチル基、1,1-シクロヘキシル基、9,9-フルオレン基等が例示できる。

このような芳香族ジヒドロキシ化合物の具体例としては、

- ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) ヘブタン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル) プロパン、2,2-ビス (4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル) プロパン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) フェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-1,1'-*m*-ジイソプロピルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシフェニル-9,9-フルオレン等のビス (4-ヒドロキシアリール) アルカン類；
- 20
- 25

1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1-メチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-4-(ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、4-[1-[3-(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルシクロヘキシル]-1-ネチルエチル]-フェノール、4, 4'-[1-メチル-4-(1-メチルエチル)-1, 3-シクロヘキサジール]ビスフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、2, 2, 2', 2'-テトラヒドロ-3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビス-[1H-インデン]-6, 6'-ジオール等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類；

ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)エーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリールエーテル類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-3, 3'-イサチン等のジヒドロキシジアリールイサチン類；

3, 6-ジヒドロキシ-9, 9-ジメチルキサンテン等のジヒドロキシジアリールキサンテン類；

レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-t-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-t-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類；

4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシ

ジフェニル等ジヒドロキシジフェニル類；

が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよく、2種以上併用してもよい。

- なかでも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称「ビスフェノールA」〕が、モノマーとしての安定性、更にはそれに含まれる不純物の量が少ないものの入手が容易である点、等より本発明の方法で使用するに特に好適な芳香族ジヒドロキシ化合物として挙げられる。

- 本発明における芳香族ポリカーボネート中には、ガラス転移温度の制御、流動性の向上、屈折率のアップ、結晶性の向上、あるいは複屈折の低減等の光学的性質の制御等を目的として、必要に応じ、上記芳香族ジヒドロキシ化合物以外の各種モノマーを1種又は2種以上を含有(共重合)させることも可能なことは言うまでもない。

- これらの共重合成分の具体例としては、(i)脂肪族ジヒドロキシ化合物類、例えば、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、ジエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等、(ii)ジカルボン酸類、例えば、コハク酸、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸等、あるいは(iii)オキシ酸類、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、乳酸等、が挙げられる。

- 一方、カーボネート結合形成性化合物としては、熔融重縮合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、芳香族炭酸エステルが用いられる。

- この芳香族炭酸エステルの具体例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、m-クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(4-フェニルフェニル)カーボネート等のジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートのジアルキルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート等のジシクロアルキルカーボネートを挙げることができる。これらのうち、ジフェニルカーボネートが、反応性、得られる樹脂の着色に対する安定性、更にはコストの点より最も好ましい。

また、界面重合法でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、カーボネート結合形成性化合物として、通常、ホスゲンが用いられる。

- 本発明方法が適用される低分子量芳香族ポリカーボネートは、好ましくは、上記の芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを、好ましくはエステル交換触媒の存在下、加熱溶融反応させる溶融重縮合法により製造される。この場合の重合原料仕込みモル比としては、重合反応装置の形式や大きさ等にも多少依存するが、カーボネート結合形成性化合物／芳香族ジヒドロキシ化合物のモル比として概略 1.07 / 1 ~ 0.9 / 1 である。
- 5    ボネート結合形成性化合物／芳香族ジヒドロキシ化合物のモル比として概略 1.07 / 1 ~ 0.9 / 1 である。

- 溶融重縮合反応による芳香族ポリカーボネート、特に低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー又はプレポリマー）の製造において、エステル交換触媒が使用可能である。エステル交換触媒としては、アルカリ金属化合物を含有する触媒系、テトラブチルチタネート等のチタン系触媒、酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート等の錫系化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系化合物、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物等を挙げることができる。これらのうち、重合反応速度、反応時の着色等の点で塩基性エステル交換触媒が好ましく使用され、なかでも、アルカリ金属化合物を含有する触媒系が特に好ましく使用される。
- 10    酢酸第一錫、ジブチル錫ジアセテート等の錫系化合物、酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム系化合物、酢酸カルシウム等のアルカリ土類金属化合物等を挙げることができる。これらのうち、重合反応速度、反応時の着色等の点で塩基性エステル交換触媒が好ましく使用され、なかでも、アルカリ金属化合物を含有する触媒系が特に好ましく使用される。
- 15    上記の触媒として好適に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、炭化水素化合物、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、亜硫酸塩、シアン酸塩チオシアン酸塩、ステアリン酸塩、水素化硼素塩、安息香酸塩、リン酸水素化物、ビスフェノール又はフェノールの塩等が挙げられる。

- これらの具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリ
- 20    炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸セシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸リチウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸ルビジウム、硝酸リチウム、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸ルビジウム、亜硝酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリ
- 25    チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸リチウム、チオシアン酸セシウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸セシウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸リチウム、リン酸水素ジナトリウム、リン酸水素ジカリウム、リン酸水素ジリ

チウム、ビスフェノールAのジナトリウム塩、ジカリウム塩、ジリチウム塩、モノナトリウム塩、モノカリウム塩、ナトリウムカリウム塩、ナトリウムリチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩等が挙げられる。

- 5 溶解重合反応の触媒としては、上記の如きアルカリ金属元素を含有する触媒系が使用できるが、アルカリ金属化合物は、カーボネート結合を分解する能力もまた有するため、重合反応速度の触媒能をできる限り保持しつつ、その使用量を抑えることが好ましい。

- この目的を達成するためには、上記アルカリ金属化合物等の塩基性エステル交換触媒とともに、塩基性窒素化合物及び／又は塩基性リン化合物を併用し、アルカリ金属元素量を芳香族ジヒドロキシ化合物1モルに対して $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルの範囲に保  
10 つことが好ましい。上記範囲を逸脱すると、得られる芳香族ポリカーボネートの諸物性に悪影響及ぼしたり、またエステル交換反応が十分に進行せず、高分子量のポリカーボネートが得られないことがある。ポリカーボネート中の触媒系由来のアルカリ金属元素量をかかえる量範囲で使用するによりポリカーボネートの製造を効率的に生産性良く実施し得るとともに、得られるポリカーボネートの物性も本発明の目的を達成する上で  
15 好ましいものとなる。

ここで塩基性エステル交換触媒とともに触媒として併用される塩基性窒素化合物の具体例としては、例えば、

- (a) テトラメチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Me}_4\text{NOH}$ )、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Et}_4\text{NOH}$ )、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ )、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド ( $\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{NOH}$ )、  
20 ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するアンモニウムヒドロキシド類、

- (b) テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラエチルアンモニウムフェノキシド、テトラブチルアンモニウム炭酸塩、ベンジルトリメチルアンモニウム安息香酸塩ヘキサ  
25 デシルトリメチルアンモニウムエトキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有する塩基性アンモニウム塩、

- (c) トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、ヘキサデシルジメチルアミン等の第三級アミン、及び

- (d) テトラメチルアンモニウムボロハイドライド ( $\text{Me}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルア

ンモニウムボロハイドライド ( $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$ )、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Bu}_4\text{NBPh}_4$ )、テトラメチルアンモニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Me}_4\text{NBPh}_4$ ) 等の塩基性塩等、

を挙げることができる。

5      また、触媒として併用される塩基性リン化合物の具体例としては、例えば、

①テトラメチルホスホニウムヒドロキシド ( $\text{Me}_4\text{POH}$ )、テトラエチルホスホニウムヒドロキシド ( $\text{Et}_4\text{POH}$ )、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド ( $\text{Bu}_4\text{POH}$ )、ベンジルトリメチルホスホニウムヒドロキシド ( $\text{Ph}-\text{CH}_2(\text{Me})_3\text{POH}$ )、ヘキサデシルトリメチルホスホニウムヒドロキシド等のアルキル、アリール、アルキルアリール基等を有するホスホニウムヒドロキシド類、及び

10      ②テトラメチルホスホニウムボロハイドライド ( $\text{Me}_4\text{PBH}_4$ )、テトラブチルホスホニウムボロハイドライド ( $\text{Bu}_4\text{PBH}_4$ )、テトラブチルホスホニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Bu}_4\text{PBPh}_4$ )、テトラメチルホスホニウムテトラフェニルボレート ( $\text{Me}_4\text{PBPh}_4$ ) 等の塩基性塩類、

15      等を挙げることができる。

上記の塩基性窒素化合物及び又は塩基性リン化合物は、塩基性窒素原子あるいは塩基性リン原子が芳香族ジヒドロキシ化合物の1モルに対し、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合で用いるのが好ましい。より好ましい使用割合は、同じ基準に対し  $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。特に好ましい割合は、同じ基準に対し  $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

20      上記の割合は、同じ基準に対し  $5 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ 当量となる割合である。

本発明の方法においては、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートとして、固有粘度  $[\eta]$  が  $0.05 \sim 0.38$ 、好ましくは  $0.10 \sim 0.32$ 、さらに好ましくは  $0.10 \sim 0.25$  のオリゴマー又はプレポリマー状のものが使用される。なお、本発明でいう芳香族ポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は、ジクロロメタン溶液にて温度  $20^\circ\text{C}$  で測定した粘度から算出される値である。

25      本発明で使用する低分子量芳香族ポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  が上記範囲より低いと、固相重合反応を実施するのに十分な融点を有する結晶化物を得ることが困難であったり、固相重合反応時に生成する揮発成分が多くなりすぎるので、好ましくない。一方、固有粘度  $[\eta]$  が上記範囲を超えると、低分子量芳香族ポリカーボネートの製造

に時間がかかりすぎ、場合によって着色、ゲル化等が生じるため、好ましくない。

この未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートは、通常、結晶化度がほぼ0%の完全非晶状態のもの、あるいはそれに近い非晶状態のものであり、熔融重縮合反応でポリカーボネートオリゴマーを製造する場合には、反応直後の熔融状態にあるポリカーボネート

5 オリゴマーを好ましく使用することができる。

本発明の第1の方法によれば、このような低分子量芳香族ポリカーボネートを結晶化  
する際、結晶化溶媒としてモノヒドロキシ化合物又はこれと水との混合物を用い、低分  
子量芳香族ポリカーボネートをこの液体又は蒸気に接触させて結晶化させる。

ここで、モノヒドロキシ化合物としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、  
10 ル、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール等の脂肪族アルコール、シクロヘキサノール等の脂環族アルコール、フェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族アルコールを用いることが出来る。

15 これらの中でも、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、フェノールが好ましく、とりわけ、フェノールが特に好ましい。

これらのモノヒドロキシ化合物は単独で使用しても、複数の混合物で使用してもよい。

上記モノヒドロキシ化合物は、それ単独で使用しても差し支えないが、工業的实施においては水と混合して使用するのが好適である。該混合物におけるモノヒドロキシ化合物  
20 物の含有量は、モノヒドロキシ化合物が1重量%以上、好ましくは5~99重量%の範囲が適当である。ここでモノヒドロキシ化合物と水と混合物とは、均質な溶液状に限らず、分散液の状態にあるものでもよい。

即ち、本発明方法ではモノヒドロキシ化合物単独で使用することもできるが、モノヒドロキシ化合物と水との混合物を使用する場合は、両者の混合比率は、重量比で、モノ  
25 ヒドロキシ化合物/水=1/99~99.9/0.1の範囲にあることが適当であり、5/95~99/1の範囲であることが好ましい。水の比率がこの範囲より多いと結晶化に必要とする時間が長くなり過ぎたり、十分結晶化した低分子量ポリカーボネートが得られず好ましくない。

本発明者らの研究によればフェノールと水との混合物では、水を含むことによってフ



フェノール単独の場合に比べて結晶化処理時の低分子量芳香族ポリカーボネートの溶出が抑制されるばかりでなく、結晶化が促進されるという特異な効果が認められることが判明した。この効果はフェノール／水の重量比が95／5～80／20の範囲で特に顕著である。

- 5 本発明方法において、熔融重縮合法で未結晶の低分子量ポリカーボネート（オリゴマー又はプレポリマー）を製造する場合には、その製造に使用されるカーボネート結合形成性化合物が芳香族ジヒドロキシ化合物と反応して生じるモノヒドロキシ化合物と結晶化に使用するモノヒドロキシ化合物とが、同一であることが好ましい。これにより製品ポリカーボネート樹脂に不純物が混入する可能性が低くなり、回収系も組み易くなると
- 10 という利点が生じる。

- 例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートとを熔融重縮合反応させると反応時にフェノールが発生するが、結晶化溶媒としてフェノール又はそれと水との混合物を用いると、製品ポリカーボネート樹脂に不純物の混入が少なくなり、しかも、回収が容易というメリットがある。この場合、結晶化に使用するフェノールとして、溶
- 15 融重縮合工程から排出されるフェノールを利用することも出来る。

本発明方法において、低分子量芳香族ポリカーボネートとモノヒドロキシ化合物/あるいはモノヒドロキシ化合物と水の混合物とを接触させる方法としては、

- (I) 熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬させる方法、
- 20 (II) 熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを、液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬後、もしくは浸漬しながら、造粒する方法、
- (III) 熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物を含有する蒸気に曝露する方法、
- (IV) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、液体状の上記モノヒド
- 25 ロキシ化合物と水との混合物中に浸漬させる方法、
- (V) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬後、もしくは浸漬しながら造粒する方法、
- (VI) ガラス状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒後、上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物を含有する蒸気に暴露する方法、

(VII) 熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒しながらガラス状態とし、その後液体状の上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物中に浸漬させる方法、

(VIII) 熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを造粒しながらガラス状態とし、その後上記モノヒドロキシ化合物と水との混合物を含有する蒸気に暴露する方法、

5 等が挙げられる。

上記 (I) の場合、熔融状態の低分子量芳香族ポリカーボネートを所定の大きさに断続的にステンレス板上に落としたり、付着させたりして造粒した後、ステンレス板から上記モノヒドロキシ化合物を含む混合液の液流中に落下させ固-液分離装置まで搬送する方法、あるいは、熔融状態からストランド状に引き出して、裁断機、回転刃等によつて所定の長さに切断・造粒後、上記モノヒドロキシ化合物を含む混合液の液流中に落下させて造粒粒子を回収し、液流によって固-液分離装置まで搬送する方法等を好ましい様態として例示することができる。

上記 (II) の場合、ギアポンプ等を用いて熔融状態の低分子量ポリカーボネートを上記モノヒドロキシ化合物を含む混合溶液中へストランド状に押し出した後、剪断力をかけて切断する方法、例えば液中チップカッター、例えば吐出口に刃を垂直に設置した裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒する方法を好ましい様態として例示できる。

上記 (III) の場合、熔融状態の低分子量ポリカーボネートを所定の大きさに断続的にステンレス板上に落としたり、付着させたりして造粒した後、ステンレス板上の造粒物を上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気空間をベルトで搬送する方法、あるいは、熔融状態からストランド状に引き出して、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒後、混合蒸気気流によって粒子を搬送する方法、あるいは、熔融状態からストランド状に引き出して、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒後、ベルト上に載せて混合蒸気気流中を搬送する方法等を好ましい様態として例示できる。

25 上記 (IV) の場合、低分子量ポリカーボネートを熔融状態から水中又は熱水中にストランド状で引き出してガラス状態にし後、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒し、その後、上記モノヒドロキシ化合物を含む混合液の液流中に落下させて造粒粒子を回収し、液流によって固-液分離装置まで搬送する方法を好ましい様態として例示できる。

上記（V）の場合、重合後の低分子量ポリカーボネートを水中又は熱水中に吐出してガラス状態にした後、上記モノヒドロキシ化合物を含む混合溶液中へストランド状に押し出して、ストランドと刃を垂直に設置した裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒する方法を好ましい様態として例示できる。

- 5      上記（VI）の場合、低分子量ポリカーボネートを熔融状態から水中又は熱水中にストランド状で引き出してガラス状態にし後、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒し、その後、モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流によって粒子を搬送する方法、あるいは、熔融状態から水中又は熱水中にストランド状で引き出してガラス状態にし後、裁断機、回転刃等によって所定の長さに切断・造粒し、ベルト上に載せて上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流中を搬送する方法等を好ましい様態として例示  
10      できる。

- また、上記（VII）の場合、熔融状態の低分子量ポリカーボネートを所定の大きさに断続的に冷却したステンレス板上に落としたり、付着させたりしてガラス状態にしながら造粒した後、ステンレス板から上記モノヒドロキシ化合物を含む混合溶液の液流中に落  
15      下させ固一液分離装置まで搬送する方法を好ましい様態として例示できる。

- 更に、上記（VIII）の場合、熔融状態の低分子量ポリカーボネートを所定の大きさに断続的に冷却したステンレス板上に落としたり、付着させたりしてガラス状態にしながら造粒した後、その粒子を上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流によって搬送する方法、あるいは、熔融状態のものを所定の大きさに断続的に冷却したステンレス板  
20      上に落としたり、付着させたりしてガラス状態にしながら造粒した後、ベルト上に載せて上記モノヒドロキシ化合物を含む混合蒸気気流中を搬送する方法等を好ましい様態として例示できる。

- 未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを浸漬させる際のモノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物の量は、特に制限はないが、未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートの0.5～50重量倍が好ましい。0.5重量倍以下では低分子量芳香族ポリカーボネートが浸漬するのに十分ではなく、50重量倍以上では大量の液を扱うことになるため、プロセス上好ましくない。
- 25

未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを浸漬させる際のモノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物の温度は特に制限はなく、モノヒドロキシ化合物と水との混合

物の融点以上沸点以下であればよい。混合液への浸漬の時間は、モノヒドロキシ化合物の種類、濃度、温度によっても異なるが、一般に5秒～30分程度が適当である。

一方、本発明方法において使用するモノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物を含有する蒸気は、モノヒドロキシ化合物、あるいはそれと水との混合物だけからなる飽和蒸気に限らず、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスとモノヒドロキシ化合物と水との混合物との混合蒸気を使用することが出来る。モノヒドロキシ化合物を含む蒸気に曝す時間は10分～10時間程度が適当である。

また、本発明の第2の方法によれば、主たる繰り返し単位が上記式(1)で表される、固有粘度 $[\eta]$ が0.05～0.38の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部と、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物0.1～25重量部とを熔融混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させる。

すなわち低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して、可塑剤として、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を0.1～25重量部添加し、後述の条件で熔融混合する。

ここで、芳香族モノヒドロキシ化合物としてはフェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、1-ナフトール、および2-ナフトール等を好ましく例示出来る。これらの中ではフェノール、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、*o*-クロロフェノール、および*m*-クレゾールが好ましいが、フェノールが特に好ましい。

ここで、炭酸ジエステル化合物としてはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、*m*-クレシルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(4-フェニルフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、およびジシクロヘキシルカーボネート等を好ましく例示出来る。これらの中ではジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(2-クロロフェニル)カーボネート、*m*-クレシルカーボネート、ジ

メチルカーボネート、およびジエチルカーボネートが好ましく、ジフェニルカーボネートが特に好ましい。

未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに熔融混合される芳香族ジヒドロキシ化合物は、低分子量芳香族ポリカーボネートの製造に使用した芳香族ジヒドロキシ化合物と同一でも同一でなくても良い。

低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物とは、低分子量芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上で混合される。熔融混合温度としては、通常  $160 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $180 \sim 220^\circ\text{C}$  である。

熔融混合する方法としては、熔融した低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物とが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合反応終了時に混合してもよいし、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を2軸押し出し機等でプランジャーポンプ等を使用して液体状態で添加し、熔融混合してもよい。

本発明では、上述のように、実質的に結晶化していない低分子量芳香族ポリカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物とを、低分子量芳香族ポリカーボネートのガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上の温度で均一に熔融混合した後、該混合物を該混合物のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以上かつ融点未満の温度範囲に保持して結晶化させる。この温度が該混合物のガラス転移温度 ( $T_g$ ) 未満の温度では結晶化はほとんど進行せず、融点以上の温度では結晶が融解するため、本発明の目的を達成し得ない。好ましい結晶化処理温度は (該混合物のガラス転移温度  $+ 20^\circ\text{C}$ ) 以上かつ融点未満の温度であり、より好ましくは (該混合物のガラス転移温度  $+ 40^\circ\text{C}$ ) 以上かつ (融点  $- 5^\circ\text{C}$ ) 以下の温度である。

例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとジフェニルカーボネートとからのポリカーボネートで、可塑剤として、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物を使用する場合には、重合度にも依存するが、概略、110~220℃の温度範囲が好適に採用される。

本発明方法では、上記のように未結晶低分子量ポリカーボネートの結晶化を行うことが可能であるが、未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに、必要に応じて実質的に同一の分子構造をもつ結晶化した粉粒状の芳香族ポリカーボネート（本発明では「結晶化ポリカーボネート」という）を、該低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して0.1~25重量部、結晶化芳香族ポリカーボネートの融点より低い温度で熔融混合してもよい。

本発明の第1の方法においては、モノヒドロキシ化合物又はそれと水との混合物と接触させる前に、あるいは本発明の第2の方法においては芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、および芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種類以上の化合物の添加とともに、このような結晶化ポリカーボネートを未結晶低分子量ポリカーボネートに熔融混合させることができる。該処理によって未結晶低分子量ポリカーボネートの結晶化を促進することが出来る。

ここで「実質的に同一の分子構造」とは、ポリマーの主たる繰返し単位が同一であることを指し、末端基の構造、ヒドロキシ末端といった末端基の構成比や副反応で生成するような分岐の程度といったポリマーの主たる繰返し構造とは本質的に関係しない部分に多少の差異があっても差し支えないことを意味する。この結晶化芳香族ポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ には特に制限はないが、固有粘度 $[\eta]$ は0.15~1.7が好ましく、より好ましくは0.25~1.5である。

上記の結晶化芳香族ポリカーボネートは、熔融重縮合法、界面重合法のいずれで製造されたものでもよいが、後述する固相重合により高分子量化した結晶化物が好適に使用される。

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度としては、10~70%程度のものでよい。結晶化芳香族ポリカーボネートの結晶化度が10%未満では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、結晶化度70%以上のものは製造が実質的に困難である。結晶化

芳香族ポリカーボネートの結晶化度は15～60%が好適であり、より好ましくは20～55%である。

上記結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部に対して、0.1～25重量部が好ましく、0.5～20重量部が好ましい。

- 5 結晶化芳香族ポリカーボネートの添加量は、その粒径にもよるが上記範囲より少量では結晶化促進効率が不十分で好ましくなく、上記範囲より多いと生産効率が低くなるので好ましくない。結晶化芳香族ポリカーボネートの好ましい添加量は、低分子量芳香族ポリカーボネート100重量部当り0.5～20重量部であり、より好ましくは1.0～15重量部である。
- 10 低分子量芳香族ポリカーボネートと結晶化芳香族ポリカーボネートとは、低分子量芳香族ポリカーボネートの融点以上でかつ結晶化芳香族ポリカーボネートの融点未満の温度で混合される。即ち、低分子量芳香族ポリカーボネートは溶融しており結晶化芳香族ポリカーボネートは固相である状態にて、できるだけ均一に混合する。このような溶融混合温度としては、通常、160～250℃、好ましくは180～220℃の範囲内で
- 15 選択される。
- 結晶化芳香族ポリカーボネートとして、例えば2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとジフェニルカーボネートからのポリマーを使用する場合、220℃を超える高融点の結晶化ポリマーが得られるので、上記溶融混合温度の選択幅が広いため、プロセス的にも好ましく実施される。
- 20 溶融混合する方法としては、溶融した低分子量芳香族ポリカーボネートと粉粒体状の結晶化芳香族ポリカーボネートとが均一に混合する方法であれば特に制限はなく、例えば、結晶化芳香族ポリカーボネートの粒子を、縦形あるいは横形の重合反応槽で、低分子量芳香族ポリカーボネートの重合反応終了時に混合してもよいし、両者を2軸押し出し機等で溶融混合してもよい。
- 25 結晶化ポリカーボネートの平均粒径には特に限定がないが、好ましい範囲は0.1～500μmであり、より好ましくは0.5～100μm程度であり、かつ粒径の分布も実質的に上記範囲内にあるものが好ましい。

こうして得られた溶融混合物の造粒化物は、上述のフェノールで代表されるモノヒドロキシ化合物による処理により迅速に結晶化するが、結晶化の進行度合いにより、結晶

化温度以上の温度に加熱して結晶化を促進するのが好ましい場合もある。こうした追加の熱処理は、結晶化物同士が再融着しない範囲で実施され、固相重合温度でも融着しない程度まで、結晶化を進行させる必要がある。この際、結晶化温度によっては多少の重合度の上昇が起り得る。

- 5      以上の如き本発明の方法で結晶化させ、造粒した芳香族ポリカーボネートの結晶化物は、必要に応じて、結晶化溶媒の除去・回収を行う。これには、通常、遠心分離機のような固-液分離装置と熱風乾燥機等が使用される。回収物に水を含む場合の水の分離は、蒸留、2相分離等公知の分離手段を採用することが出来る。本発明方法で結晶化溶媒として使用するモノヒドロキシ化合物はポリカーボネート粒子にクラックを発生させることが殆どなく、たとえポリマー中に微量残留してもポリマー物性や後の固相重合工程に悪影響を及ぼすことが少ない。
- 10

- また、モノヒドロキシ化合物として、熔融重縮合工程で発生するモノヒドロキシ化合物と同一の化合物を使用する場合は、両者の回収工程を一体化することが可能となり、回収工程の合理化を図ることができる。例えば、熔融重縮合工程で芳香族ジヒドロキシ
- 15      化合物とジフェニルカーボネートとを反応させるとフェノールが発生するので、結晶化工程においてフェノール単独又はフェノールと水との混合物を使用すると両者の回収工程を統合することができる。また、熔融重縮合工程で発生したフェノールを結晶化工程で利用することも可能である。

- 以上の如き本発明の方法で結晶化させた低分子量ポリカーボネートは、固体状態のまま、該結晶化物の融点以下の温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて加熱され、固相重合が行われ高重合度の芳香族ポリカーボネートとなる。
- 20

- 固相重合温度としては180～350℃程度が適当である。温度は高い方が重合速度の点では好ましいが、結晶化物の融着を防ぐため、該結晶化物の融点より低い温度で実施する必要がある。また、重合度の上昇と共に、結晶化物の融点も上昇するため、融点の上昇に伴い順次固相重合温度を上昇する方法も好ましく用いられる。重合時間としては通常数時間～数十時間が採用される。
- 25

また、使用される不活性ガスとしては、ヘリウム、アルゴン、窒素ガス等を例示できる。減圧で重合反応を行う際の減圧度としては、圧力が低いほど重合の効率は高いが、実用的な範囲を考慮すると、概略1Pa～30kPa、好ましくは5Pa～15kPa



程度である。この固相重合中に、結晶化物を機械的にあるいは気体流により攪拌してもよい。

このような固相重合は、ポリマーの固有粘度  $[\eta]$  が 0.3 ~ 1.7 となるまで行うことが好ましい。

- 5      以上のごとき固相重合により製造されたポリカーボネート樹脂は、色相が良く、ゲル成分も少なく成形性に優れたものとなるが、必要に応じて、末端ヒドロキシ基の封鎖反応や熔融粘度の安定化を行うことができ、その方がポリカーボネート樹脂の成形時の熱安定性や、耐久安定性を向上させる上で好ましい。

- 10      ポリカーボネート樹脂の末端ヒドロキシ基の封鎖方法としては、重合反応終了後のポリカーボネート樹脂を 2 軸押し出し機等のポリマーの熔融混合設備を使用して、例えば、米国特許 5,696,222 号記載の方法に従い、サリチル酸エステル系化合物により末端ヒドロキシル基を封止することができる。この場合、サリチル酸エステル系化合物の使用量は封止反応前の末端ヒドロキシル基、1 化学当量当たり 0.8 ~ 1.0 モル、より好ましくは 0.8 ~ 5 モル、特に好ましくは 0.9 ~ 2 モルの範囲がよい。かかる量  
15      比で添加することにより、末端ヒドロキシル基の 80 % 以上を好適に封止することができる。

熔融粘度の安定化方法としては、例えば、特開平 7-165905 号に開示されている方法を、固相重合終了後のポリカーボネート樹脂を再熔融して適用する方法等、熔融重合法に使用され得る熔融粘度の安定化方法が適用可能である。

- 20      熔融粘度安定剤としては、スルホン酸系化合物が好適に使用できる。かかるスルホン酸系化合物としては、(A) スルホン酸ホスホニウム塩、アンモニウム塩、(B) スルホン酸、スルホン酸低級エステルを挙げることができる。上記 (A) と (B) とは組み合わせ用いることができる。

- 25      本発明方法により製造されるポリカーボネート樹脂は、使用目的により、離型剤、耐熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤等の各種添加剤、ガラス繊維、鉍物、フィラーといった無機剤、また、ポリカーボネート樹脂以外のポリマーを混合することにより、成形用樹脂、フィルム、繊維として、従来からのポリカーボネート樹脂の用途に使用可能である。

本発明方法によれば、未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートを特殊な溶媒系で

結晶化させることにより、複雑な回収系を必要とせず、また、粉末等の発生を伴うことなく、効率的に低分子量芳香族ポリカーボネートを結晶化させることが出来る。そして、得られた結晶化物を用いた固相での重合反応により品質の良好な高重合度のポリカーボネート樹脂を容易に製造することができ、この樹脂は色相、成形性が良好で、有用な成

5 形品を与える。

#### 実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

1) 芳香族ポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$

10 ジクロロメタン中、20℃でウベローデ粘度管にて測定した。

2) ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)、融点

パーキンエルマーDSC7により、昇温速度20℃/分で測定してガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)、融点を求めた。また、結晶融解のエンタルピー ( $\Delta H$ ) は、結晶融解に対応する部分の面積より算出した。

15 3) 結晶化度

結晶化度は、DSC測定によって得られた $\Delta H$ から、100%結晶化ポリカーボネートの $\Delta H$ をジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス；パートB：ポリマー・フィジクス (J. Polym. Sci. : B : Polym. Phys.) 1979年第25巻1511~1517ページを参考にして109.8 J/gとして計算した。

20 参考例1：未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートの合成例

2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン228重量部、ジフェニルカーボネート223重量部及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.009重量部及びビスフェノールAジナトリウム塩0.00014重量部を攪拌装置、減圧装置及び蒸留塔等を備えた反応装置に仕込み、180℃窒素雰囲気下で30分攪拌し溶解した。次いで、昇温と同時に徐々に減圧下とし、発生するフェノールを留去しながら反応させ、最終的に220℃、30mmHgとした。この時点で、得られた低分子量ポリカーボネート (オリゴマー) の固有粘度  $[\eta]$  は0.15、ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) は116℃であった。

25

参考例2：結晶化芳香族ポリカーボネートの合成例

- 上記の参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート（オリゴマー）の一部を取り出し、180℃で4時間窒素雰囲気下で熱処理した。なお、熱処理1時間ではほとんど結晶化は進んでいなかったが4時間の熱処理で結晶化度23%のものが得られた。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.16、融点220℃、 $\Delta H$ は27.9 J/gであった。
- 5    5    た。これを粉砕し、粒径を1~3mmとした後、窒素気流下、210℃で2時間固相で反応を行ったところ、融点が226℃となったため、220℃に昇温して5時間反応を行った。得られたポリマーの固有粘度 $[\eta]$ は0.3、融点は258℃、 $\Delta H$ は37.9 J/gであった。これを粉砕して粒径100  $\mu\text{m}$ 以下の粉末とした。

#### 実施例 1

- 10    上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート500重量部を、2軸ルーダーから220℃で熔融状態押し出し、カッティング後60℃に加熱したフェノール浴に10分間浸漬した。浸漬後フェノールを濾過し、90℃で1時間乾燥させて粒径が0.6~1.4mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、融点220.5℃、 $\Delta H$ 16.3 J/g、結晶化度20%であり、この工程中微粉末の発生は
- 15    ほとんど見られなかった。

#### 実施例 2

- 実施例 1 で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8 NL/cm<sup>2</sup>・分で窒素ガスの流通下、220℃で10.5時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は0.40、融点281℃、 $\Delta H$ は63 J/gであった。
- 20

#### 実施例 3

- 上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート475重量部と参考例 2 で得られた結晶化ポリカーボネート粉末25重量部を、2軸ルーダー中220℃で熔融混合後押し出し、カッティング後60℃に加熱したフェノール浴に5分間浸漬した。浸漬後フェノールを濾過し、90℃で1時間乾燥させて粒径が0.6~1.4mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物を更に180℃で1時間加熱し結晶化を促進させ、固有粘度 $[\eta]$ 0.25、融点240.2℃、 $\Delta H$ 47.5 J/g、結晶化度23%の結晶化物を得た。この工程中微粉末の発生はほとんど見られなかった。
- 25

このポリカーボネートを用いて、実施例 2 と同様に220℃で10時間固相重合を実

施し、固有粘度  $[\eta]$  0.43、融点 284℃の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

#### 実施例 4

- 上記の参考例 1 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500 重量部を粉碎・分級して、粒径 2.8～4.7mm の非晶状態の低分子量芳香族ポリカーボネート粒子を得た。この粒子をオートクレーブ中に入れ、温度 115℃で、フェノール/水 = 15/85（体積比）混合溶液の飽和蒸気に 6 時間暴露して、固有粘度  $[\eta]$  0.15、融点 222.3℃、結晶化度 28% の結晶化低分子量芳香族ポリカーボネートを得た。この際、粉末は全く発生しなかった。

#### 実施例 5

- 10 実施例 4 で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8NL/cm<sup>2</sup>・分で窒素ガスの流通下、220℃で 15 時間、更に 230℃で 10 時間固相重合反応を行なった。得られたポリカーボネート樹脂の固有粘度  $[\eta]$  は 0.34、融点 268℃であった。

#### 実施例 6

- 15 上記の参考例 1 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500 重量部を、2 軸ルーダー中 220℃で熔融混合後、熔融物をストランド状にフェノール/水 = 8/2（体積比）からなる 60℃の混合溶液中に押し出し、混合溶液中でカッティング後、30 秒間混合溶液中に浸漬させた。浸漬後混合溶液を濾別し、90℃で 1 時間、120℃で 30 分間、150℃で 30 分間、更に 180℃で 30 分間乾燥させて、粒径  
20 2.4～3.4mm、固有粘度  $[\eta]$  0.15、融点 220.5℃、結晶化度 26% の結晶化物を得た。

#### 実施例 7

- この結晶化低分子量芳香族ポリカーボネートを用いて、実施例 5 と同様にして 220℃で 15 時間固相重合を実施し、固有粘度  $[\eta]$  0.33、融点 256℃のポリカーボネート樹脂を得た。

このポリカーボネート樹脂を再熔融して、該ポリマー 500 重量部にドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩 0.03 重量部を添加して所定時間混合後ペレット化した。このペレットは良好に射出成形することが出来た。

#### 実施例 8

- 実施例 6 で得られた結晶化低分子量芳香族ポリカーボネート 20 g を、窒素ガスが流通可能な 300 ml のガラス容器にいれ、窒素ガス流通量を毎分 4 L にして、150℃、160℃、180℃、200℃、220℃の順番で各 1 時間、240℃で 18 時間固相重合を行ったところ、固有粘度  $[\eta]$  が 0.36、融点 276℃のポリカーボネート樹脂が得られた。

#### 実施例 9

- 上記の参考例 1 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500 重量部と上記の実施例 7 で得られた固相重合後の結晶化ポリカーボネート樹脂を粉碎して粒径 100  $\mu$ m 以下の粉末としたもの 25 重量部とを、2 軸ルーダー中 220℃で溶解混合後押し出し、カッティング後、60℃に加熱したフェノール／水＝8／2 混合溶液（体積比）浴に 1 分間浸漬した。浸漬後に混合溶液を濾過し、90℃で 1 時間、120℃で 30 分間、更に 180℃で 30 分間乾燥させて粒径が 2.4～3.4 mm、固有粘度  $[\eta]$  0.16、融点 222℃、結晶化度 25% の結晶化物を得た。

- この結晶化ポリカーボネートを用いて、実施例 5 と同様に 220℃で 10 時間、230℃で 10 時間、240℃で 10 時間固相重合を実施し、固有粘度  $[\eta]$  0.36、融点 270℃のポリカーボネート樹脂を得た。

#### 参考例 3：結晶化芳香族ポリカーボネートの合成例

- 上記参考例 1 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）の一部を取り出し、180℃で 6 時間熱処理して、固有粘度  $[\eta]$  0.16、融点 223℃、結晶化度 35% の結晶化物を得た。これを粉碎・分級して粒径を 1～3 mm とした後、窒素気流下 220℃で 10 時間固相で反応を行ない、固有粘度  $[\eta]$  0.32、融点 262℃、結晶化度 38% の結晶化芳香族ポリカーボネートを得た。これを粉碎して粒径 100  $\mu$ m 以下の粉末とした。

#### 実施例 10

- 上記の参考例 1 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート（オリゴマー）500 重量部と上記の参考例 3 で得られた結晶化ポリカーボネート粉末 25 重量部を、2 軸ルーダー中 220℃で溶解混合後押し出し、カッティング後 60℃に加熱したフェノール／水＝8／2 混合溶液（体積比）浴に 3 分間浸漬した。浸漬後混合溶液を濾過し、90℃で 30 分間、150℃で 30 分間、更に 180℃で 30 分間乾燥させて粒径 2.4～3.

5 mm、固有粘度  $[\eta]$  0.16、融点 221℃、結晶化度 24% の結晶化物を得た。

この結晶化ポリカーボネートを用いて、実施例 5 と同様にして 220℃ で 10 時間、230℃ で 10 時間、更に 240℃ で 10 時間固相重合を実施し、固有粘度  $[\eta]$  0.34、融点 280℃ の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

#### 5 実施例 11

フェノール/水 = 5/5 (重量比) にした以外は実施例 6 と同様に行った。このようにして粒径 2.0 ~ 4.0 mm、固有粘度  $[\eta]$  0.15、融点 221.1℃、結晶化度 24% の結晶化オリゴマーを得た。

参考例 4 : 未結晶の低分子量芳香族ポリカーボネートの合成例

- 10 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン 228 重量部、ジフェニルカーボネート 223 重量部及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.009 重量部及びビスフェノール A ジナトリウム塩 0.00014 重量部を攪拌装置、減圧装置及び蒸留塔等を備えた反応装置に仕込み、180℃ 窒素雰囲気下で 30 分間攪拌し溶解した。次いで、徐々に減圧下とし、発生するフェノールを留去しながら反応させ、最終的に 180℃、100 mmHg とした。この時点で、得られた低分子量芳香族ポリカーボネート (オリゴマー) の固有粘度  $[\eta]$  は 0.06 であった。
- 15

#### 実施例 12

- 上記の参考例 4 で得られた低分子量芳香族ポリカーボネート (オリゴマー) 500 重量部を粉碎・分級して、粒径 2.8 ~ 4.7 mm の非晶状態の低分子量芳香族ポリカーボネート粒子を得た。この粒子をメタノールに 30 分間浸漬後吸引濾過してメタノールを除去、風乾し、固有粘度  $[\eta]$  0.06、融点 159℃、結晶化度 11% の結晶化低分子量芳香族ポリカーボネートを得た。この際、粉末は全く発生しなかった。
- 20

#### 実施例 13

- 上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート (オリゴマー) を 2 軸ルーダーへ導入する。2 軸ルーダーの温度は 240℃ に、押し出し流量は 6 g/min 設定した。2 軸ルーダーの出側にはストランドダイと液中チップカッター備え付けられている。ストランドダイの孔径は 2 mm のものを使用した。液中チップカッターに使用する液体にはフェノールを使用した。フェノールの温度は 60℃ に設定した。ストランドダイから出た熔融状態のオリゴマーは液中チップカッターで切断されチップ状になる。液中チッ
- 25

プカッターで切断されたオリゴマーのチップの形状は直径2 mm、長さ2 mmの円柱状で、均一な物が得られた。このチップは液中チップカッターに使用されているフェノール液中に5分間浸漬後、フェノール液中から取出し、温度90℃で時間60 min乾燥させた。乾燥後のオリゴマーは結晶化しており、得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、結晶化度は20%であった。

上記で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、流量4 NL/分の窒素ガス流通下、220℃で10.5時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は0.40であった。

以上の工程中、微粉体は発生しなかった。

#### 10 実施例14

参考例1で得られた低分子量ポリカーボネート500 gを同様にルーダーに導入し液中チップカッターを用いポリカーボネートオリゴマーのチップ化と結晶化を行った。液中チップカッターに使用する液体には該低分子量芳香族ポリカーボネート合成反応で副生したジフェニルカーボネートとフェノールを凝縮液化して回収した混合溶液を用いた。この混合溶液の温度は60℃に設定した。このジフェニルカーボネートとフェノールの混合溶液中におけるフェノールの重量基準の濃度は91%だった。液中チップカッターで切断されたオリゴマーのチップの形状は直径2 mm、長さ2 mmの円柱状で、均一な物が得られた。このチップは液中チップカッターに使用したジフェニルカーボネートとフェノールの混合液中に5分間浸漬後、液中から取出し、温度120℃で時間60 min乾燥させた。乾燥後のオリゴマーは結晶化しており、得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、結晶化度は22%であった。このようにして得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、流量4 NL/分の窒素ガス流通下、220℃で10時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度 $[\eta]$ は0.43であった。

25 以上の工程中、微粉体は発生しなかった。

#### 実施例15

上記参考例1で得られた低分子量ポリカーボネート475重量部にフェノール25重量部を混合し、220℃で2軸ルーダーから熔融状態で押し出し、180℃の熱板上に取り出して20分間保持して結晶化させ、粒径が0.6~1.4 mmの結晶化物を得た。

得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.10、融点 200.5℃、 $\Delta H$  18.5 J/g であった。

#### 実施例 16

- 5 実施例 15 で得られた粒状の結晶化物を、下部に不活性ガスの流出部分を有する円筒型の反応容器に入れ、0.8 NL/cm<sup>2</sup>・分で窒素ガスの流通下、180℃で2時間、その後220℃に昇温して4.5時間、更に230℃で15時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は 0.36、融点 27.9℃、 $\Delta H$  は 57 J/g であった。

#### 実施例 17

- 10 上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部にジフェニルカーボネート 25 重量部を混合し、220℃で2軸ルーダーから熔融状態で押し出し、165℃の熱板上に取り出して20分間保持して結晶化させ、粒径が0.6~1.4 mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.15、融点 216℃、 $\Delta H$  25 J/g、結晶化度 30% であった。
- 15 このポリカーボネートを、攪拌装置、真空留出系を備えた重合装置に入れ、低速で攪拌しながら0.15 mmHgの減圧下、180℃で2時間、その後220℃に昇温して5時間、更に230℃で15時間固相重合反応を行った。得られたポリカーボネートの固有粘度  $[\eta]$  は 0.36、融点 27.3℃、 $\Delta H$  は 45 J/g であった。

#### 実施例 18

- 20 上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部とジフェニルカーボネート 25 重量部と参考例 2 で得られた結晶化ポリカーボネート 25 重量部の混合物を220℃で2軸ルーダーから熔融状態で押し出し、165℃の熱板上に取り出して15分間保持して結晶化させ、粒径が0.6~1.4 mmの結晶化物を得た。得られた結晶化物の固有粘度  $[\eta]$  は 0.14、融点 219.4℃、 $\Delta H$  22.8 J/g、結晶化度
- 25 29% であった。

このポリカーボネートを用いて実施例 2 と同様に固相重合を実施したところ固有粘度  $[\eta]$  0.42、融点 269℃の芳香族ポリカーボネート樹脂を得た。

#### 比較例 1

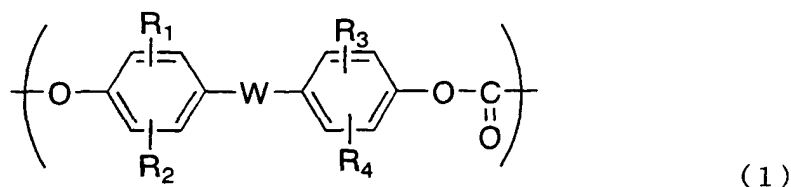
上記参考例 1 で得られた低分子量ポリカーボネート 500 重量部をアセトン 2000



重量部に攪拌しながら30分間浸漬し、吸引濾過でアセトンを除去後120℃で2時間乾燥した。得られた結晶化物の固有粘度 $[\eta]$ は0.15、融点220℃、 $\Delta H$ 20 J/g、結晶化度22%であった。この結晶化工程により600 $\mu$ m以下の微粉末が150重量部発生した。

## 請求の範囲

1. 主たる繰り返し単位が下記式 (1)

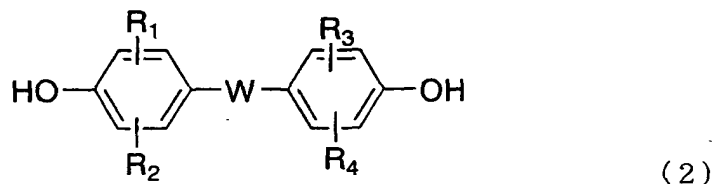


- 5 上記式 (1) 中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基であり、 $\text{W}$  は炭素数 2～10 のアルキリデン基、炭素数 1～15 のアルキレン基、炭素数 7～20 のアリール置換アルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキリデン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基又はスルホン基である。

で表わされる固有粘度  $[\eta]$  0.05～0.38 の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートを、モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物に接触させて結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

2. 低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項 1 に記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

3. 低分子量芳香族ポリカーボネートが、下記式 (2)



- 上記式 (2) 中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$  及び  $\text{W}$  は、上記式 (1) におけるものと同義である

で表わされる芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートとを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項 2 に記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

4. 固有粘度  $[\eta]$  0.05～0.38 の未結晶低分子量ポリカーボネート 100

重量部に対し結晶化ポリカーボネートの粉粒状体 0.1～25 重量部を添加し、未結晶低分子量ポリカーボネートの融点以上でかつ結晶化ポリカーボネートの融点未満の温度で混合したものを、モノヒドロキシ化合物又は該化合物と水との混合物に接触させて結晶化させることを特徴とする請求項 1～請求項 3 のいずれかに記載の低分子量芳香族ポリ

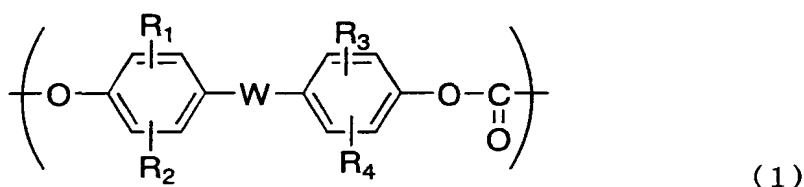
5 リカーボネートの結晶化方法。

5. モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項 1～請求項 4 のいずれかに記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

6. 低分子量ポリカーボネートをフェノール含有率が 5 重量%以上の水溶液又は水分散液に浸漬することを特徴とする請求項 5 に記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

7. 低分子量芳香族ポリカーボネートをフェノールを含む蒸気に接触させることを特徴とする請求項 5 に記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

8. 主たる繰り返し単位が下記式 (1)



15 上記式 (1) 中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 7～20 のアラルキル基又は炭素数 6～20 のアリール基であり、W は炭素数 2～10 のアルキリデン基、炭素数 1～15 のアルキレン基、炭素数 7～20 のアリール置換アルキレン基、炭素数 3～15 のシクロアルキリデン基、炭素数 3～15 のシクロアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基又はスルホン基である。

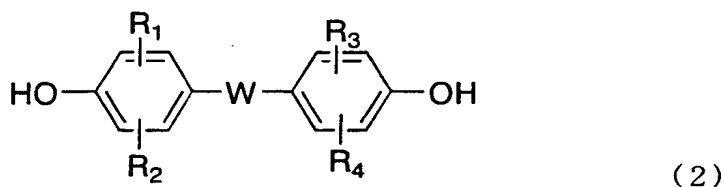
20 で表される、固有粘度  $[\eta]$  が 0.05～0.38 の未結晶低分子量芳香族ポリカーボネート 100 重量部と、芳香族モノヒドロキシ化合物、炭酸ジエステル化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類以上の化合物 0.1～25 重量部とを熔融混合し、得られた混合物を該混合物のガラス転移温度以上かつ融点より低い温度に保持して結晶化させることを特徴とする低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

9. 低分子量芳香族ポリカーボネートが、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート結合形成性化合物とを熔融重縮合したものであることを特徴とする請求項8記載の低分子量ポリカーボネートの結晶化方法。

10. 芳香族モノヒドロキシ化合物がフェノールであることを特徴とする請求項8または9記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

11. 炭酸ジエステル化合物がジフェニルカーボネートであることを特徴とする請求項8又は9記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

12. 未結晶低分子量芳香族ポリカーボネートに熔融混合させる芳香族ジヒドロキシ化合物が下記式(2)



上記式(2)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びWは、上記式(1)におけるものと同義である

で示されることを特徴とする請求項8又は9記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

15. 13. さらに結晶化ポリカーボネートの粉粒状体0.1～25重量部を、未結晶低分子量ポリカーボネート100重量部に対し添加することを特徴とする請求項8～12のいずれかに記載の低分子量芳香族ポリカーボネートの結晶化方法。

20. 14. 低分子量芳香族ポリカーボネートを、請求項1～請求項13のいずれかの方法で結晶化させた結晶化物を、該結晶化物の融点より低い温度で、減圧下あるいは不活性ガス気流下にて、加熱してポリカーボネートを高重合度化することを特徴とするポリカーボネート樹脂の製造方法。

15. 不活性ガス気流下の加熱により固有粘度0.3～1.7のポリカーボネートを製造することを特徴とする請求項14記載のポリカーボネート樹脂の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06470

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08G64/40, C08G64/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G64/00-64/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5717056, A (General Electric Company), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; page 2, left column, line 33; page 3, right column, line 56; page 4, left column, line 4; page 4, left column, line 11; page 4, left column, line 60 & JP, 10-176047, A & EP, 849305, A2	1-5, 8-15
A	JP, 6-271659, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 27 September, 1994 (27.09.94), Claims; Column 46 (Family: none)	8-15
A	JP, 64-4617, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 January, 1989 (09.01.89), Claims (Family: none)	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
18 October, 2000 (18.10.00)

Date of mailing of the international search report  
07 November, 2000 (07.11.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/06470

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

A matter common to the subject matter of claims 1 to 7 and that of claims 8 to 13 is a method for the efficient crystallization of a polycarbonate oligomer. However, the latter method is known as disclosed in US, 5717056, A. Consequently, these claims do not comply with the requirement of unity of invention as provided for in Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.